

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-080915

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C01B 33/158
B01J 20/30

(21)Application number : 11-256234

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1999

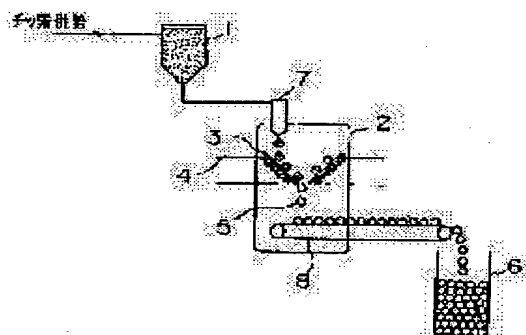
(72)Inventor : SUZUKI MASAOKI
HASHIDA TAKU

(54) PRODUCTION OF POROUS BODY

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce low density porous bodies each having a large specific surface area by drying a granular wet gel while suppressing shrinkage when the gel is dried to produce the porous bodies.

SOLUTION: When porous bodies are produced, a granular gel containing a gel solvent in a liquid or solid state is dried by contact with a heat supplier heated to a temperature in the range from the solidifying point of the gel solvent to below the thermal degeneration temperature of a gel skeleton constituting the granular gel. In the drying step, the gel solvent in the liquid or solid state is vaporized from the granular gel and the objective granular dry gel is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-80915

(P2001-80915A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 1 B 33/158

C 0 1 B 33/158

4 G 0 6 6

B 0 1 J 20/30

B 0 1 J 20/30

4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-256234

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鈴木 正明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 橋田 卓

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

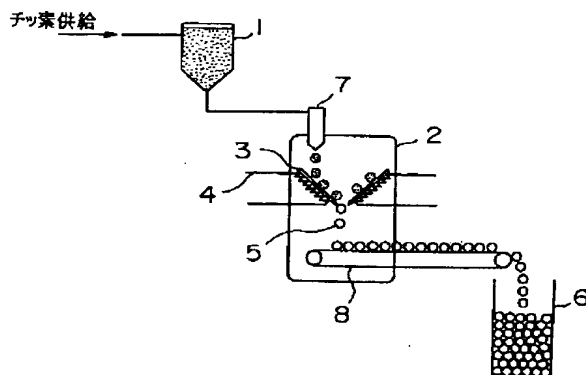
(54) 【発明の名称】 多孔体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒状の湿潤ゲルを乾燥して多孔体を製造する方法において、ゲルの収縮を抑制して乾燥することによって低密度であって、高い比表面積の多孔体を製造する。

【解決手段】 本発明の多孔体の製造方法においては、液体状態または固体状態のゲル溶媒を含有してなる粒状ゲルを、そのゲル溶媒の凝固点より高く、粒状ゲルを構成しているゲル骨格の熱変質温度未満の温度に加熱された熱供給体に接触する乾燥工程によって、粒状ゲルから液体状態または固体状態のゲル溶媒を気化して粒状乾燥ゲルを得ることができる。

- 1…粒状湿潤ゲルの貯蔵容器
- 2…乾燥容器
- 3…熱供給体
- 4…ヒータ
- 5…粒状ゲル
- 6…粒状乾燥ゲルの貯蔵容器
- 7…噴射ノズル
- 8…搬送機



【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体状態または固体状態の溶媒を含有する粒状ゲルを、前記溶媒の凝固点より高く、前記ゲルの骨格が熱変質する温度未満の温度に加熱された熱供給体に接触させて乾燥する工程によって、前記粒状ゲルから前記溶媒を気化して乾燥粒状ゲルを得る多孔体の製造方法。

【請求項2】 前記粒状ゲルの粒径が5mm以下である請求項1記載の多孔体の製造方法。

【請求項3】 前記乾燥ゲルの密度が50～800kg/m³である請求項1または2記載の多孔体の製造方法。

【請求項4】 前記乾燥ゲルの比表面積が100～1200m²/gである請求項1～3のいずれかに記載の多孔体の製造方法。

【請求項5】 前記乾燥ゲルの平均孔径が1～200nmである請求項1～4のいずれかに記載の多孔体の製造方法。

【請求項6】 前記ゲルの骨格の表面が疎水性である請求項1～5のいずれかに記載の多孔体の製造方法。

【請求項7】 前記溶媒の表面張力が25mN/m以下である請求項1～6のいずれかに記載の多孔体の製造方法。

【請求項8】 前記粒状ゲルが液体状態の溶媒を含有し、前記熱供給体の温度が、前記溶媒の沸点より高く、前記ゲルの骨格が熱変質する温度未満の温度である請求項1記載の多孔体の製造方法。

【請求項9】 前記乾燥工程を不活性ガス雰囲気下で行なう請求項8記載の多孔体の製造方法。

【請求項10】 前記粒状ゲルが50℃以下の凝固点を有する液体状態の溶媒を含有し、前記乾燥工程の前に、前記粒状ゲルを前記溶媒の凝固点以下の温度にまで冷却して前記溶媒を固化する凍結工程、および固体状態の溶媒を含有する前記粒状ゲルの雰囲気圧力を、前記溶媒の凝固点における蒸気圧未満の圧力にまで低下する減圧工程を含み、ついで、前記粒状ゲルを、50℃より高く前記ゲルの骨格が熱変質する温度未満の温度に加熱された熱供給体に接触させて乾燥する工程を含む請求項1記載の多孔体の製造方法。

【請求項11】 前記熱供給体の温度が前記溶媒の沸点より高い請求項10記載の多孔体の製造方法。

【請求項12】 前記粒状ゲルを熱供給体に滴下することにより接触させる請求項1、8または10記載の多孔体の製造方法。

【請求項13】 前記粒状ゲルを熱供給体に吹き付けることにより接触させる請求項1、8または10記載の多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、触媒、吸着剤、建

材および断熱材などに応用できる多孔体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 多孔体は、低い密度および高い比表面積を有することから、触媒、吸着剤および建材などへ応用されている。このような多孔質の金属酸化物を製造する方法としては、例えばゾルゲル法を用いる方法が知られている。この方法においては、まず低濃度の酸化物を含む原料を、その酸化物をゲル化する溶媒に溶解する。そして、得られた溶液中の微粒子のゾルを凝集させて湿潤ゲルを得、ついで乾燥することによって、多孔体の乾燥ゲルを得る。しかし、この方法においては、自然乾燥、加熱または減圧による乾燥を行うと、ゲルが収縮して多孔体の密度が高くなったりする。また、乾燥条件によってはゲルが崩壊することもある。これは、通常の乾燥方法においては、湿潤ゲル中の溶媒がゲルの骨格から除去される際に、溶媒によって形成される気液界面で、乾燥応力が生じるからである。そこで、このような乾燥応力が生じる現象を回避して、低い密度および高い比表面積の乾燥ゲルを得るための乾燥方法として、超臨界乾燥法、凍結乾燥法およびゲル表面の疎水化処理などが知られている。これらの乾燥方法は、例えば、作花済夫著、「ゾルゲル法の科学」、アグネ承風社、1988年に開示されている。

【0003】 超臨界乾燥法は、湿潤ゲル中に含まれる溶媒を超臨界流体にした後、湿潤ゲルの雰囲気圧力を減圧してゲルを乾燥する方法である（例えば、特開平7-138375号公報）。この方法は、湿潤ゲルを高圧容器中において、乾燥に用いる溶媒を、その臨界点以上の圧力および温度となる超臨界状態にしてから、湿潤ゲルから除去する方法である。これによれば、気液界面の生じない超臨界流体を用いるため、乾燥応力を低く抑えることができる。このような超臨界流体としては、例えばメタノール、エタノールまたは二酸化炭素などが一般的に用いられている。つぎに、凍結乾燥法は、湿潤ゲル中の溶媒を凍結した後、雰囲気圧力を減圧することによって固体状態の溶媒を昇華させることによって、乾燥応力を低減させる方法である。この方法では、凍結させた湿潤ゲルを、冷凍室を備えた真空装置に導入し、凍結状態のまま溶媒を直接昇華させてゲルを乾燥するものである。一般的に、乾燥用溶媒としては水が用いられる。ここで、水の3重点は、温度0.0075℃、蒸気圧4.6Torrである。そのため、凍結状態の水溶液から溶媒を昇華させてゲルを乾燥するには、温度0℃以下に冷却して溶媒を凍結し、その後、温度を0℃以下に保持しながら雰囲気圧力を4.6Torr以下、通常は0.1Torr以下に減圧する。また、ゲル表面を疎水化処理する方法は、ゲルの表面エネルギーを低減させることによってゲルの骨格と溶媒に生じるメニスカスを小さくし、表面張力による応力を低下する方法である。

【0004】前述のように、湿潤ゲルを超臨界乾燥するには、乾燥のために使用する溶媒をその臨界温度、臨界圧力以上の超臨界流体にしてから、雰囲気圧力を減圧する。したがって、湿潤ゲルを乾燥するための設備として、高圧容器が必要である。また、連続的な乾燥処理を行うことが困難であり、乾燥処理はバッチ処理となって生産効率が低くなるという問題がある。また、湿潤ゲルを凍結乾燥するには、凍結状態の水溶液から溶媒を昇華させてゲルを乾燥するため、 0°C 以下の温度への冷却と真空排気による減圧を行う。したがって、湿潤ゲルの乾燥設備として、真空容器が必要である。この方法では、連続的な乾燥処理プロセスを行うことができるが、乾燥に比較的に長時間を要し、生産効率が低いという問題がある。また、湿潤ゲルのゲル骨格を疎水化処理する方法は、自然乾燥で低密度な多孔体を形成することができる。しかし、比較的乾燥時間が長く、約 300 kg/m^3 以下の低密度の多孔体を形成することは困難であるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のような従来技術の問題点を鑑み、本発明の目的は、湿潤ゲルを乾燥することによって低密度で高い比表面積の多孔体を得る製造方法であって、高圧容器などの設備を必要とせず、短時間で乾燥処理を行うことができ、または連続的な処理を行うことができ、生産効率の高い製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、液体または固体状態の溶媒を含有する粒径 5 mm 以下の粒状ゲルを、前記溶媒の凝固点より高く、前記ゲルの骨格が熱変質する温度未満の温度に加熱された熱供給体に、接触させて乾燥する工程によって、前記粒状ゲルから前記溶媒を気化して乾燥粒状ゲルを得る多孔体の製造方法を提供する。前記乾燥ゲルの密度は $50\sim 800\text{ kg/m}^3$ であるのが好ましい。また、前記乾燥ゲルの比表面積は $100\sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。また、前記乾燥ゲルの平均孔径が $1\sim 200\text{ nm}$ であるのが好ましい。前記ゲルの骨格の表面は疎水性であるのが有効である。また、前記溶媒の表面張力は 25 mN/m 以下であるのが好ましい。また、前記製造方法においては、前記粒状ゲルが液体状態の溶媒を含有し、前記熱供給体の温度が、前記溶媒の沸点より高く、前記ゲルの骨格が熱変質する温度未満の温度であるのが好ましい。また、前記乾燥工程を不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

【0007】さらに、前記製造方法においては、前記粒状ゲルが 5°C 以下の凝固点を有する液体状態の溶媒を含有し、前記乾燥工程の前に、前記粒状ゲルを前記溶媒の凝固点以下の温度にまで冷却して前記溶媒を固化する凍結工程、および固体状態の溶媒を含有する前記粒状ゲルの雰囲気圧力を、前記溶媒の凝固点における蒸気圧未

満の圧力にまで低下する減圧工程を含み、ついで、前記粒状ゲルを、 50°C より高く前記ゲルの骨格が熱変質する温度未満の温度に加熱された熱供給体に接触させて乾燥する工程を含むのが有効である。この場合、前記熱供給体の温度は、前記溶媒の沸点より高くてもよい。また、前記粒状ゲルを熱供給体に接触させる場合、前記粒状ゲルを熱供給体に滴下すればよい。または、前記粒状ゲルを熱供給体に吹き付けることにより接触させてもよい。

【0008】

【発明の実施の形態】上記のように、本発明は、生産効率が高い製造方法を用いて湿潤ゲルを乾燥することによって、低密度で比表面積の大きな多孔体を得るものである。このようにして得られる多孔体は、低密度で空隙率が大きいために、優れた性能を有する断熱材や防音材に適用することができる。また、高い比表面積を有するため、吸着剤としての利用や、触媒を空隙内に担持することによって効率の良い触媒担持体として適用できる。本発明では、液体状態または固体状態の溶媒を含有する粒径 5 mm 以下の粒状ゲルを、溶媒の凝固点より高く、さらに、粒状ゲルのゲル骨格の熱変質温度未満の温度に加熱されている熱供給体に接触させて乾燥を行う。なかでも、本発明者らは、溶媒の気化方法を検討することによって、低密度の乾燥ゲルを得ることのできる製造方法を見出した。ここで、本発明の多孔体の製造方法における最大の特徴である乾燥工程の原理について、理解の容易のため、図1を参照しながら説明する。図1は、湿潤ゲル中の溶媒（ここでは水）の状態を示すものである。図1中、点Xは乾燥前のゲル中の溶媒の状態を示し、点Yは乾燥後の溶媒の状態を示す。

【0009】まず、従来の乾燥工程について言及する。従来の自然乾燥は、図1の（5）で示されるプロセスにより、徐々に溶媒の蒸気圧を減少させて湿潤ゲルを乾燥させる（点X→点Y）。すなわち、温度を一定にして、通風したり、湿潤ゲルの雰囲気圧力を減圧することにより、湿潤ゲル中から溶媒を気化、除去を促進するのである。このとき、気液界面から溶媒が気化するため、前述のように、ゲルの骨格間の孔の中に気液界面によるメニスカスを生じ、その表面張力に起因して乾燥時に応力が生じ、ゲルが収縮してしまう。このような問題を解決する乾燥方法として、高温高圧状態の超臨界領域を用いる方法がある。この方法は、図1の（3）で示されるプロセスにより行う。まず、雰囲気圧力を一定にしながら温度を上げて液体（溶媒）と気体（ゲル骨格）の2相状態を無くし、気液界面を無くすことによって乾燥応力を抑制する（点p→点q）。つぎに、温度を一定にしながら雰囲気圧力を減圧して、湿潤ゲルから気体状態の溶媒を除去するのである（点q→点r）。その後、常法により常温にまで冷却する（点r→点Y）。この方法は、低密度の乾燥ゲルを得ることのできる方法として知られてい

る。しかし、前述のように、高压容器を使用するため、生産効率の点で問題がある。別の乾燥方法として、凍結乾燥がある。この方法は図1の(4)で示されるプロセスであり、湿潤ゲルを冷凍して溶媒を凍結させ(点X→点s)、凍結後に雰囲気圧力を減圧し、昇華によって溶媒を気化させて固体から除去する(点s→点t)。その後、例えば放置により常温とする(点t→点Y)。この方法によれば、ゲルと溶媒の界面で乾燥応力が生じず、低密度の乾燥ゲルを得ることができる。しかし、前述のように、乾燥時間がかかるため生産効率の点で問題がある。

【0010】つぎに、本発明における乾燥方法について説明する。本発明の乾燥方法は大きく分けて2種類ある。まず、第1の乾燥方法においては、図1の(1)で示されるように、液体状態の溶媒を含む湿潤ゲルを、一定圧力下、前記溶媒の沸点以上の温度に急激に加熱することによって、前記溶媒を一気に気化させる(点X→点a)。このとき、点Xにおける温度と圧力および点aの圧力は、それぞれ臨界点の温度および圧力より低い。ついで、温度を一定にしながら、乾燥雰囲気を常に新しくすることで溶媒の蒸気圧を低減することによって、ゲル中から気体状態の溶媒を除去し(点a→点b)、その後、常法により常温にまで冷却する(点b→点Y)。このプロセスによってゲルの収縮が防止できる理由は、明確にはわからないが、溶媒の急激な気化による膨張によって収縮力が抑制されるためと考えられる。したがって、ゲル全体を一気に昇温してゲル内部の溶媒も瞬時に気化させることが必要であり、熱容量を考慮して粒径5mm以下の粒状ゲルを用いるのが適していた。粒径が5mm以上であると、乾燥時に湿潤ゲル内部の溶媒が気化しにくくなってゲル骨格が収縮し得る。また、溶媒を気化させるために与える熱量を増やすと湿潤ゲルが破裂し得ることもなる。

【0011】さらに、本発明の第2の乾燥方法は、図1の(2)で示されるプロセスのように、まず一定圧力下で湿潤ゲルを凍結させる(点X→点s)。ついで、一定温度下で、溶媒が気化しない範囲で減圧した後(点s→点c)、すぐに昇温することによって(点c→点d)、昇華による溶媒の蒸発量を増加させる方法である。この方法では、凍結させたゲルの雰囲気圧力を、溶媒の凝固点での蒸気圧未満の減圧状態に保持しておけば、融解曲線を通さないために、湿潤ゲルは凍結したままで高い気化速度を得ることができる。それによって、収縮の少ない低密度の乾燥ゲルを得ることができる。この際に、さらにゲルの乾燥速度を得るために、ゲル内部までの乾燥を速くするのに粒状ゲルが適しており、粒径5mm以下において熱供給体との接触による短時間での乾燥を容易に行うことができた。

【0012】次に、本発明の多孔体の製造方法について、図2および図3を用いて説明する。図2および図3

は、本発明の多孔体の製造方法を実施するための装置の一実施例である。まず、図2に示す装置を用いた方法について説明する。図2に示す装置は、図1の(1)で示されるプロセスを実施するためのものである。貯蔵容器1から、粒状の湿潤ゲルを連続的に噴射ノズル7に供給する。噴射ノズル7により、粒状湿潤ゲルを、湿潤ゲルが含む溶媒の沸点以上で、ゲル骨格が熱変質する温度未満の温度に加熱された熱供給体3に対して噴射して吹き付ける。この接触によって瞬時に、湿潤ゲル中の溶媒が気化する。また、乾燥雰囲気に気体の流れを作ることによって、溶媒の蒸気圧を減少させることにより、気化した溶媒を除去して粒状乾燥ゲル5が得られる。このとき、前記接触を、空気中ではなくチッ素などの不活性ガス雰囲気で行うことで、酸化による材質の変質を抑制したり、可燃性の溶媒の引火や発火を防止することができる。また、粒状湿潤ゲルの供給を連続的にを行い、搬送機8などを用いることで連続生産が可能になる。また、気化した溶媒は回収して湿潤ゲル用溶媒として再利用することも可能である。

【0013】つぎに図3について説明する。図3に示す装置は、図1の(2)で示されるプロセスを実施するためのものである。粒状湿潤ゲルを充填または連続的に供給できる貯蔵容器1を冷却器9によって冷却し、湿潤ゲル中の溶媒を凝固・凍結した後に、真空排気により雰囲気圧力の減圧を行う。その後、溶媒の凝固点における蒸気圧未満の真空状態を保持しながら、凍結ゲルを乾燥容器2中に導入する。乾燥容器2中では、50℃より高く、好ましくは溶媒の沸点以上の温度で、かつゲル骨格が熱変質する温度未満の温度に加熱された熱供給体3へ、前記凍結ゲルを滴下、接触させて乾燥する。特に、粒径5mm以下の粒状ゲルの場合には、瞬時に溶媒が昇華して乾燥し、乾燥ゲルが貯蔵容器6に収集される。このとき、ロードロック機構などを用いて、供給および回収を連続的に行うことで連続生産が可能になる。また、真空排気された溶媒は冷却トラップによって回収してゲル溶媒として再利用することも可能である。

【0014】なお、本発明においてゲル骨格が熱変質する温度とは、粒状ゲルの形態がほぼ維持されながら、

(1)ゲル骨格が軟化または溶融することによって機械強度が低下し、収縮してしまう温度、および(2)ゲル骨格が酸化または炭化することによって変質してしまう温度などをいう。このような熱変質温度は、ゲル骨格を構成する材料によって異なるが、無機酸化物では500℃程度、有機化合物では200℃程度である。つぎに、本発明の多孔体の製造方法における各工程について説明する。

【0015】(a)液体状態の溶媒を含有する粒状ゲルの製造

固体状のゲルの骨格を構成する原料を、前記原料をゲル化させる溶媒(以下、単に「溶媒」という。)中に溶解

または分散して反応させる。このとき、反応の進行とともにゲル骨格が形成されて湿潤ゲルとなる。ゲルの骨格を構成する材料としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニアなど金属酸化物がある。したがって、ゲル骨格は、これらの金属酸化物の原料となる金属アルコキシドを用いたゾルゲル法、またはケイ酸ナトリウムなどのケイ酸のアルカリ塩を用いた水ガラス法などで形成することができる。この場合、必要に応じて、得られる湿潤ゲルの表面を疎水化処理してもよい。疎水化処理は、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザンなどのシリル化剤、臭化アルキル、脂肪酸クロライドなどのアルキル化剤などを用いて常法により行うことができる。特に、シリル化処理されたシリカの湿潤ゲルは、後の乾燥工程において優れた性能を有する乾燥ゲルを提供することができる。また、例えばウレタン樹脂、フェノール樹脂、ウレア樹脂、ポリイミド、ポリアクリルアミドなどの有機高分子を用いることもできる。これらは、溶媒中で高分子を構成する単量体の重合や重合体の架橋を進行させることにより作製することができる。

【0016】湿潤ゲルを形成する際に用いる溶媒は、ゲルを構成する材料に合わせて適したものを選択すればよい。例えば、水、もしくはメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、2-ブタノン、ジクロロメタン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびこれらの混合物などの一般的な有機溶媒を用いることができる。ただし、ゲルの安定な作製を行うことができる溶媒であればこれらに限定されるものではない。ゲル形成時に用いられた溶媒を含有する湿潤ゲルは、乾燥時にはこの状態から乾燥処理を行ってもよい。このときの溶媒はゲル化溶媒と一致する。また、ゲル形成時の触媒などを除去したり、湿潤ゲルからの乾燥を効率的に行うために、他の溶媒に置換する処理を行うこともある。置換溶媒としては、前記溶媒として用いられる水、もしくはメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、2-ブタノン、ジクロロメタン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびこれらの混合物などの一般的な有機溶媒を用いることができる。特に、ゲル骨格への乾燥応力をなるべく低くするためには、表面張力が $25\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下の溶媒を好ましく用いることができる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素化合物、エタノール、イソプロパノール、ターシャリーブチルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール化合物、シロキサン構造をもつシリコーン系化合物などがあげられる。

【0017】また、湿潤ゲル中の溶媒を凍結する場合には、凝固点が高くて、その凝固点における蒸気圧が高い溶媒を選択するのが好ましい。このような溶媒を選択すると、冷却・冷凍工程および減圧工程の効率がよく

なるからである。例えば、水(0°C 、 4.6 Torr)、*t*-ブチルアルコール(25°C 、 41.5 Torr)、シクロヘキサン(6.5°C 、 39.6 Torr)、シクロヘキサノール(21°C 、 1 Torr)、*p*-キシレン(13.3°C 、 4.3 Torr)、ベンゼン(5.5°C 、 35.8 Torr)、フェノール(41°C 、 1.3 Torr)などがある。なお、かつこの値は、各溶媒の融点、および融点における溶媒の蒸気圧である。特に、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサンが融点における蒸気圧が高いため好ましく、 40 Torr 未満の雰囲気圧で乾燥を行うことができる。したがって、昇華速度が速いため、高真空対応の真空排気装置を必要とせず、作業性や設備コストなどの面で優れ、非常に効率的な製造方法となる。また、粒状ゲルの粉粒化方法としては、例えば湿潤ゲル形成後に粉碎・造粒する方法、湿潤ゲルを形成時にゲル化する際に型に入れて形成する方法、ゾル溶液をその貧溶媒中で混合攪拌しながらゲル化する方法、または湿潤ゲルが成形可能なゲル粘度の状態で成形加工する方法などがあげられる。

【0018】(b)乾燥工程について説明する。

乾燥は、液体状態または固体状態の溶媒を含有する粒径 5 mm 以下の粒状ゲルを、ゲル溶媒の凝固点より高い温度であり、ゲル骨格の熱変質温度未満の温度に加熱された熱供給体に接触させることによって行う。熱供給体の加熱は、電気ヒータによるヒータ加熱、赤外線などによる輻射加熱、加熱気体などを用いた対流加熱、電磁誘導などの高周波加熱などによって行うことができる。特に、粒状ゲルの乾燥時の吸熱量を十分に供給できる熱供給体を選択するのが好ましい。このような熱供給体は、図2および図3に示すように、乾燥容器内に設置して用いるのが好ましい。乾燥容器内の温度としては、特に制限はなく、室温からゲル骨格の熱変質温度未満の温度であればよい。作業性の観点から、好ましくは、室温 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲が適している。熱供給体を構成する材料としては、鋼鉄、ステンレス鋼などの鋼材を用いることができる。さらに、熱伝導のよい材料を好ましく用いることができる。例えば銅、アルミニウムなどの金属、チタニウム、アルミナ系などの熱伝導性のセラミックスを用いることができる。熱供給体の形状としては、板状、筒状、樋状、器状、波板状、帯状、漏斗状などでよく、粒状ゲルに熱伝達しやすく、散逸しにくければこれらに限られるものではない。

【0019】液体状態または固体状態の溶媒を含有するゲルを熱供給体へ接触させる方法としては、粒状ゲルを熱供給体へ滴下する方法や、噴射して吹き付ける方法が効率的である。この際、空気、窒素、二酸化炭素、アルゴンなどの気体を搬送媒体(いわゆるキャリア)に用いることができる。これら方法において、接触させる速度を調整することにより乾燥速度を調整することがで

き、合わせて熱供給体への熱の供給量を調整することができるため、制御がしやすくなる。この際に、キャリアガスをあらかじめ溶媒の沸点以下の温度に予備加熱しておく、熱供給体の温度を制御し易くなる。特に、乾燥の際に、一旦湿潤ゲルを凝固させてから、減圧するプロセスを有する乾燥方法の場合には、ゲルを凝固させるための冷却・冷凍操作部と減圧操作部を必要とする。冷却・冷凍操作は、冷媒による冷蔵装置や冷凍装置、ヘルチエ素子を利用した電子冷却装置などの冷却・凍結装置を用いて行うことができる。減圧操作は、真空ポンプなど一般的な真空排気装置を用いて行うことができる。例えば、油回転ポンプ、油拡散ポンプ、メカニカルブースター、ターボ分子ポンプ、多段エゼクターなどを用いることができる。これらの真空排気装置には、凝固した湿潤ゲルから昇華して生じたゲル溶媒の蒸気を捕集するためのトラップが必要である。通常は、低温トラップが用いられ、ドライアイス寒剤や冷媒を用いた冷却機や冷凍機等を用いて冷やすことによって、乾燥した溶媒の蒸気を溶液として回収する。

【0020】つきに、本発明で得られる乾燥ゲルからなる多孔体について説明する。本発明で得られる多孔体は、得られた物性値として、粒状乾燥ゲルの密度が $50 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ の範囲であり、その比表面積が $100 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、その平均孔径は $1 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲で製造される。なお、粒状乾燥ゲルの密度は、見かけ密度をいう。多孔体の密度が 800 kg/m^3 以下の低密度のものを本発明によって提供できる。特に、密度が $50 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ の範囲のときに断熱性能、防音性能を向上できる多孔体を形成できる。これらの密度の制御は、湿潤ゲル形成時に原料を混合する際に調整する固形分割合によって行うことができる。また、多孔体の平均孔径が $1 \mu\text{m}$ 以下の範囲であるものを得ることができ、特に、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲では断熱性能を向上できる多孔体を形成できる。さらに、比表面積としては、窒素吸着による測定法であるブルナー・エメット・テラー（BET）法で $100 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の多孔体を得ることができ、特に $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には吸着性能や触媒性能の優れたものを良好に得ることができる。

【0021】なお、粒状ゲルの形状としては、球状、楕円球状、円柱状など不定形な粒状のビーズまたは粉体などであってよい。平均粒径が 5 mm 以下であれば、熱供給体への接触時に瞬時に粒状ゲル全体を加熱できるので、形状は限られるものではない。平均粒径の下限は $1 \mu\text{m}$ 程度であればよい。また、本発明の製造方法により得られる多孔体は、低密度であることから、気孔率が大きく、種々の用途に適している。例えば、 60% 以上の気孔率の多孔体であれば、断熱材、防音材、触媒担持体などに好ましく用いることができる。この気孔率とは、ゲル骨格以外の空間が占有している割合であり、ゲル骨

格の固体部の真密度と乾燥ゲルのみかけ密度の差を真密度で割った百分率で表される。

【0022】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

《実施例1》金属アルコキシドとしてテトラエトキシシラン、ゲル化溶媒としてエタノール、触媒として 0.01 N の塩酸水溶液を、 $1:5:4$ （モル比）の割合で混合してシリカゾル溶液を調製した。この溶液から湿潤ゲルを得るために、シリカゾル溶液を、トリメチルクロロシランを含むシクロヘキサン溶液に滴下してゲル化を行い、平均粒径約 2 mm 程度のビーズ状の疎水化されたシリカの粒状湿潤ゲルを得た。この湿潤ゲルをろ過して粒状ゲルを集めて、シクロヘキサンで2回溶媒置換を行った。さらに、溶媒置換後の粒状湿潤ゲルをろ過して集めた粒状ゲルを、 -10°C に設定した冷凍器を備えた貯蔵容器に入れて冷却を行い、ゲル溶媒の凍結を行った。それとともに、液体チッ素に浸漬した冷却トラップを介して油回転ポンプによって真空排気を行い、到達真空度 1 Torr 以下まで排気を行った。この粒状ゲルを、温度 100°C に調整した熱供給板へ滴下した。溶媒が固体状態から一気に昇華し、乾燥した粒状ゲルを得ることができた。この間、乾燥容器中は溶媒のシクロヘキサンの凝固点での蒸気圧約 40 Torr 以下となるように真空排気を続けた。また、熱供給体は乾燥時のゲルの熱吸収分を充分に供給できるように加熱を継続していた。粒状ゲルの乾燥は良好に行うことができ、 50 g の乾燥ゲルを得るのに約2時間の乾燥時間を要した。

【評価】得られた粒状乾燥ゲルは、ビーズの平均直径において約 95% の収縮率であり、収縮はほぼ抑えられていた。そして、多孔体としての物性は、見かけ密度が約 180 kg/m^3 であり、BET法による比表面積として約 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径として約 10 nm の値が得られた。なお、ここでいう収縮率は、乾燥後の直径を乾燥前の直径で割った百分率であり、数値が 100% に近いほど収縮が少ないことを示す。

【0023】《実施例2》実施例1と同様の条件で、粒状のシリカの湿潤ゲルを作製した。さらに、湿潤ゲルをろ過して集めた粒状ゲルをチッ素を充填した貯蔵容器に入れた。 60°C に予備加熱を行って乾燥したチッ素によって加圧することで、粒状ゲルを温度 100°C に調整した熱供給体へ噴射、吹き付けを行い、乾燥を行った。また、熱供給体は乾燥途中のゲルの熱吸収分を充分に供給して降温しないように加熱を継続していた。粒状ゲルの乾燥は良好に行うことができ、 50 g の乾燥ゲルを得るのに約1時間の乾燥時間を要した。

【評価】得られた粒状乾燥ゲルは、ビーズの平均直径において約 90% の収縮率であり、収縮はほぼ抑えられていた。そして、多孔体としての物性は、見かけ密度が約

200 kg/m²であり、BET法による比表面積として約650 m²/g、平均細孔直径として約10 nmの値が得られた。

【0024】《比較例1》実施例1と同様に作製した粒状のシリカの湿潤ゲルについて、二酸化炭素による超臨界乾燥を行った。粒状ゲルの乾燥は良好に行うことができ、50 gの乾燥ゲルを得るのに約10時間の乾燥時間を要した。

【評価】得られた粒状乾燥ゲルは、ビーズの平均直径において約96%の収縮率であり、収縮はほぼ抑えられていた。そして、多孔体としての物性は、見かけ密度が約180 kg/m²であり、BET法による比表面積として約650 m²/g、平均細孔直径として約11 nmの値が得られた。

【0025】《比較例2》実施例1と同様に作製した粒状のシリカの湿潤ゲルを、温度-10℃、真空度0.1 Torrで凍結乾燥を行った。粒状ゲルの乾燥は良好に行うことができ、50 gの乾燥ゲルを得るのに約24時間の乾燥時間を要した。

【評価】得られた粒状乾燥ゲルは、ビーズの平均直径において約80%の収縮率であり、収縮はやや抑えられていた。そして、多孔体としての物性は、見かけ密度が約280 kg/m²であり、BET法による比表面積として約650 m²/g、平均細孔直径として約9 nmの値が得られた。

【0026】《比較例3》実施例1と同様に作製した粒状のシリカの湿潤ゲルを、室温で自然放置による乾燥を行った。粒状ゲルの乾燥は良好に行うことができ、50 gの乾燥ゲルを得るのに約48時間の乾燥時間を要した。

【評価】得られた粒状乾燥ゲルは、ビーズの平均直径において60%以下の収縮率であり、収縮していた。そして、多孔体としての物性は、見かけ密度が約850 kg/m²であり、BET法による比表面積として約50 m²/g、平均細孔直径として約8 nmの値が得られた。上記の実施例1および実施例2では、乾燥によって収縮のしない粒状ゲルからなる低密度の多孔体を短時間で作製することができた。それに対して、比較例1および比較例2では、収縮しないで低密度の多孔体を作製することができたが、乾燥時間が長かった。また、比較例3では、大きく収縮してしまい、低密度の多孔体を得ることができなかった。

【0027】《実施例3》フェノール樹脂の原料としてレゾルシノールおよびホルムアルデヒド、触媒として炭

酸ナトリウムを、1:2:0.01 (モル比)の割合で、樹脂固形分量が約8重量%となるようにゲル化溶媒である水に混合して原料混合物を調製した。この混合物から湿潤ゲルを得るために、約85℃の恒温槽に5日間入れてフェノール樹脂の湿潤ゲルを得た。この湿潤ゲルの塊をトールアルアルコール中に導入し、攪拌羽根による強制攪拌によって平均直径1 mm以下の粒状ゲルを作製しながら溶媒置換を行った。ついで、実施例1と同様な条件で粒状ゲルの乾燥を行った。

【評価】得られたフェノール樹脂の粒状乾燥ゲルは、サイズの収縮は約85%の収縮率であり、収縮が抑制されていた。そして、多孔体としての物性は、見かけ密度が約130 kg/m²であり、BET法による比表面積として約800 m²/g、平均細孔直径として約12 nmの値が得られた。

【0028】《実施例4》実施例3で作製したフェノール樹脂の粒状乾燥ゲルを、不織布につめて、縦20 cm、横20 cm、厚み0.8 cmにサンプルを作製して、その熱伝導率を評価した。その結果、室温での熱伝導率は0.018 W/mKの結果が得られ、断熱材用の多孔体として利用できることが示された。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、粒状の湿潤ゲルを乾燥することによって低密度であり、高い比表面積の多孔体を製造することができる。その製造方法において、設備として高圧容器を必要せず、短時間での乾燥処理を行うことができ、または連続的な処理を行うことができるために、生産効率が高い製造プロセスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の乾燥工程の説明図を示す。

【図2】本発明の多孔体の製造方法の一実施例を示す。

【図3】本発明の多孔体の製造方法の他の一実施例を示す。

【符号の説明】

- 1 粒状湿潤ゲルの貯蔵容器
- 2 乾燥容器
- 3 熱供給体
- 4 ヒータ
- 5 粒状ゲル
- 6 粒状乾燥ゲルの貯蔵容器
- 7 噴射ノズル
- 8 搬送機
- 9 冷却器

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G066 AA22B AA34D AA43D AB02D
AB06A AB06D AB18A AB18D
AB21D AB23A AC25B AE04B
BA09 BA20 BA23 BA24 BA25
BA26 BA38
4G072 AA28 BB05 BB15 CC10 DD01
EE05 GG03 HH30 JJ14 KK17
MM33 PP05 TT01 TT05 TT08
UU11 UU15 UU30